

507,071

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

Re: GT/PTO 09 SEP 2004

10/507071

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2003年9月25日 (25.09.2003)

PCT

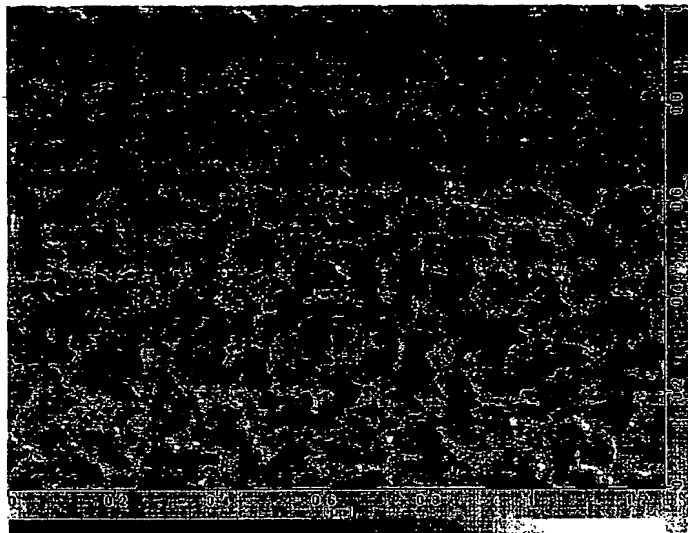
(10) 国際公開番号  
WO 03/078525 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C08L 69/00, [JP/JP]; 〒530-8205 大阪府 大阪市 北区堂島浜 1丁目 2番6号 Osaka (JP).  
C08K 3/22, 3/36, 3/40, 5/42, 7/04, 7/28
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/13404 (72) 発明者; および  
(22) 国際出願日: 2002年12月20日 (20.12.2002) (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 宮本 朗  
(25) 国際出願の言語: 日本語 (MIYAMOTO, Akira) [JP/JP]; 〒233-0007 神奈川県 横浜市港南区 大久保3-1, 1-101 Kanagawa (JP). 佐久間 稔  
(26) 国際公開の言語: 日本語 治 (SAKUMA, Toshiharu) [JP/JP]; 〒211-0041 神奈川県 川崎市中原区 下小田中3-18-15-105 Kanagawa (JP).  
(30) 優先権データ: 特願2002-74162 2002年3月18日 (18.03.2002) JP 渋谷 和宏 (SHIBUYA, Kazuhiro) [JP/JP]; 〒244-0815 神奈川県 横浜市戸塚区 下倉田町250-1-511 Kanagawa (JP).  
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭化成株式会社 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) (74) 代理人: 渡邊 潤三 (WATANABE, Junzo); 〒107-0052 東京都 港区 赤坂 1丁目3番5号 赤坂アビタシオンビル3階 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: FLAME-RETARDANT AROMATIC POLYCARBONATE RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 難燃性芳香族ポリカーボネート樹脂組成物



BEST AVAILABLE COPY

(57) Abstract: A flame-retardant aromatic polycarbonate resin composition which comprises 100 parts by weight of an aromatic polycarbonate (A), 0.01 to 0.5 parts by weight of metal oxide particles having a branched structure (metal oxide particle aggregates and/or metal oxide particle agglomerates) (B), 0.0001 to 0.2 parts by weight of an alkali metal salt of an organic sulfonic acid (C), and 0.01 to 0.5 parts by weight of a fluoropolymer (D), characterized in that the metal oxide particles (B) have been dispersed in a mixture of the aromatic polycarbonate (A), metal oxide particles (B), and organic sulfonic acid alkali metal salt (C) and at least 70% of the metal oxide particles (B) have a particle diameter in the range of 10 to 200 nm.

(57) 要約: 芳香族ポリカーボネート (A) 100重量部、分岐構造を有する複数の金属酸化物粒子 (金属酸化物凝集粒子及び/又は金属酸化物集塊粒子) (B) 0.01~0.5重量部、有機ス

[続葉有]

WO 03/078525 A1



(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

ルホン酸アルカリ金属塩 (C) 0.0001~0.2 重量部、及びフルオロポリマー (D) 0.01~0.5 重量部を含んでなり、該金属酸化物粒子 (B) が、該芳香族ポリカーボネート (A)、該金属酸化物粒子 (B) 及び該有機スルホン酸アルカリ金属塩 (C) の混合物中に分散してなり、該金属酸化物粒子 (B) の少なくとも 70% が、10~200 nm の範囲内に粒子径を有する、ことを特徴とする難燃性芳香族ポリカーボネート樹脂組成物が開示される。

## 明 細 書

## 難燃性芳香族ポリカーボネート樹脂組成物

## 技術分野

本発明は、難燃性芳香族ポリカーボネート樹脂組成物に関する。更に詳細には、本発明は、芳香族ポリカーボネート（Ａ）、特定量の、分岐構造を有する金属酸化物凝集粒子及び／又は金属酸化物集塊粒子である金属酸化物粒子（Ｂ）、特定量の有機スルホン酸アルカリ金属塩（Ｃ）、及び特定量のフルオロポリマー（Ｄ）を含んでなる芳香族ポリカーボネート樹脂組成物であって、該金属酸化物粒子（Ｂ）が、該成分（Ａ）、（Ｂ）及び（Ｃ）の混合物中に分散してなり、該金属酸化物粒子（Ｂ）の少なくとも７０％が、１０～２００ｎｍの範囲内に粒子径を有する、ことを特徴とする難燃性芳香族ポリカーボネート樹脂組成物に関する。本発明の難燃性芳香族ポリカーボネート樹脂組成物は、臭素系難燃剤やリン系難燃剤を用いることなく、優れた難燃性を発揮し、且つ芳香族ポリカーボネートが本来有する耐熱性や耐衝撃性を損なうことなく、優れた熔融安定性を発揮する。

## 従来技術

難燃性の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物は、コンピュ

ーターモニター、ノートブック型パソコン、複写機、ファックス、プリンター、プロジェクター、携帯機器、電子・電気機器、精密機械等の各種機器の筐体用あるいは構造部品用の成形材料として広く使用されている。

近年、芳香族ポリカーボネート樹脂組成物を使用する各種の製品においてその製品肉厚は軽量化のために薄肉化の傾向にあり、また、火災に対する安全性の観点からより高度な難燃性能が要求されている。

従来技術において使用されてきた臭素系難燃剤やリン系難燃剤、あるいはシリコン系難燃剤の使用によって難燃化された芳香族ポリカーボネート樹脂組成物では、使用する難燃剤自身の熱安定性が不十分であることから、高い熔融樹脂温度で成形を行なうと、樹脂組成物の熱分解が激しくなり、樹脂組成物の特性が低下してしまうという問題があった。

このために、樹脂組成物の分解が生じない熔融樹脂温度において成形性を高めるために、芳香族ポリカーボネートとアクリロニトリル・スチレン・ブタジエン共重合体（ABS樹脂）とのアロイに代表されるように、芳香族ポリカーボネートに他の樹脂をブレンドする方法が、熔融流動性と難燃性のバランスを高める技術として提案され、実用化されてきた。

しかしながら、芳香族ポリカーボネートに他の樹脂をブレンドする方法は、芳香族ポリカーボネートが本来有する特性、例えば、耐熱性や耐衝撃性を損なうという問題がある。

さらに、近年、環境保全の観点から、臭素系難燃剤やリン系難燃剤を使用しない低環境負荷型の難燃性の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物の開発が強く求められている。

臭素系難燃剤やリン系難燃剤を使用せずに、芳香族ポリカーボネートの難燃性を向上させる方法として、日本国特公昭60-38418号公報（米国特許第4,391,935号に対応）では、芳香族ポリカーボネートに、有機アルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩とポリテトラフルオロエチレンとを配合した組成物が開示されている。

しかしながら、同公報で示される芳香族ポリカーボネート組成物では、薄肉の成形体において優れた難燃性を発現させるためには、有機アルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩とポリテトラフルオロエチレンの配合量を増大させる必要があり、このために組成物の熔融安定性が不十分であるという問題がある。

また、日本国特開2001-270983号公報では、芳香族ポリカーボネートに有機シロキサン化合物とフッ素含有化合物ならびに有機アルカリ金属塩を添加して得られる組成物が開示されているが、同公報で示される芳香族ポリカーボネート組成物は、有機シロキサン化合物の熱安定が不十分であるために、組成物の熔融安定性が不十分である。

日本国特開2001-40202号公報では、芳香族ポリカーボネートにコアシェルタイプグラフトゴムとフッ素含有

化合物ならびに有機アルカリ金属塩を添加して得られる組成物が開示されているが、同公報で示される芳香族ポリカーボネート組成物は、コアシェルタイプグラフトゴムの熱安定が不十分であるために、同様に組成物の熔融安定性が不十分である。

一方、芳香族ポリカーボネートにナノメートルオーダーのサイズの無機系化合物微粒子を配合して難燃性を改良する方法が提案されている。

日本国特開昭53-25660号公報では、難燃化された合成樹脂に平均粒子径が100nm以下の無機質微粉末を配合する方法が開示されているが、臭素系難燃剤やリン系難燃剤が使用されているため、環境上好ましくないだけでなく、薄肉の成形体における燃焼物の滴下防止効果が不十分である。

国際公開(WO)第00/34371号公報では、難燃化されたポリカーボネートに平均粒子径1nm~20 $\mu$ mの珪素化合物粒子を配合する方法が開示されているが、同公報実施例ではリン系難燃剤が使用されているため、環境上好ましくないだけでなく、芳香族ポリカーボネートが本来有する特性、例えば、耐熱性や、耐衝撃性が損われるという問題がある。

米国特許5,274,017号公報、WO第00/50511号公報、日本国特開2001-152030号公報、日本国特開2002-60610号公報では、熱可塑性樹脂に

微小粒子径の無機化合物を配合する技術が開示されているが、これらの公報に開示される樹脂組成物では、薄肉の成形体の場合における難燃性が不十分であったり、熔融安定性が不十分であるという問題がある。

すなわち、従来技術に基づく難燃化された芳香族ポリカーボネートでは、使用する難燃剤の熱安定性が不十分であることや、高度な難燃性を発現させるためには難燃剤の使用量を多くする必要がある等の理由により、熔融安定性が不十分であり、そのために製品の物性を低下させてしまうという問題があった。

従って、臭素系難燃剤やリン系難燃剤を用いることなく、優れた難燃性を発揮し、芳香族ポリカーボネートが本来有する耐熱性や耐衝撃性を損ねることなく、優れた熔融安定性を発揮する芳香族ポリカーボネート樹脂組成物を開発することが望まれていた。

#### 発明の概要

このような状況下において、本発明者らは、上記課題を達成するために鋭意検討した。その結果、芳香族ポリカーボネート（A）、特定量の、分岐構造を有する金属酸化物凝集粒子及び／又は金属酸化物集塊粒子である金属酸化物粒子（B）、特定量の有機スルホン酸アルカリ金属塩（C）、及び特定量のフルオロポリマー（D）を含んでなる芳香族ポリ

カーボネート樹脂組成物であって、該金属酸化物粒子（B）が、該成分（A）、（B）及び（C）の混合物中に分散してなり、該金属酸化物粒子（B）の少なくとも70%が、10～200nmの範囲内に粒子径を有する、ことを特徴とする難燃性芳香族ポリカーボネート樹脂組成物が、臭素系難燃剤やリン系難燃剤を用いなくとも優れた難燃性を発揮し、且つ芳香族ポリカーボネートが本来有する耐熱性や耐衝撃性を損ねることなく、優れた熔融安定性を発揮することを見出した。この知見に基づき、本発明を完成した。

従って、本発明の1つの主たる目的は、臭素系難燃剤やリン系難燃剤を用いなくとも優れた難燃性を発揮し、且つ芳香族ポリカーボネートが本来有する耐熱性や耐衝撃性を損ねることなく、優れた熔融安定性を発揮する難燃性芳香族ポリカーボネート樹脂組成物を提供することにある。

本発明の上記及びその他の諸目的、諸特徴ならびに諸利益は、添付の図面を参照しながら行う以下の詳細な説明及び請求の範囲から明らかになる。

#### 図面の簡単な説明

図1は、成分（C）をイタリア国Miteni社製のパーフルオロブタンスルホン酸カリウム塩（商品名：「RM-65」）に変更する以外は実施例4と同様の方法で得られた難燃性芳香族ポリカーボネート樹脂組成物を成形して得られた



厚さ 1 / 16 インチの試験片を、20 mm 垂直燃焼試験に付した後 [ 20 mm 垂直燃焼試験における第 2 回目の 10 秒間の接炎後、試験片は 3 秒で自己消火した (難燃性判定は V-0) ]、該試験片の表面を、走査型プローブ顕微鏡を介して撮影した顕微鏡写真であり [ 図中、黒く見える部分は分岐構造を有する金属酸化物粒子 (B) であり、残りの部分が芳香族ポリカーボネート (A)、有機スルホン酸アルカリ金属塩 (C) 及びフルオロポリマー (D) からなるマトリックスである。尚、図 1 の顕微鏡写真において、成分 (B) の表面占有面積は 56 % である ]、

図 2 は、図 1 に関連して上記した組成物と同一の組成物を用いて得られた厚さ 1 / 16 インチの他の試験片を、20 mm 垂直燃焼試験に付した後 [ 20 mm 垂直燃焼試験における第 2 回目の 10 秒間の接炎後、試験片は 6 秒で自己消火した (難燃性判定は V-0) ]、該試験片の表面を、走査型プローブ顕微鏡を介して撮影した顕微鏡写真であり [ 図中、黒く見える部分は分岐構造を有する金属酸化物粒子 (B) であり、残りの部分が芳香族ポリカーボネート (A)、有機スルホン酸アルカリ金属塩 (C) 及びフルオロポリマー (D) からなるマトリックスである ]、

図 3 は、比較例 5 で得られた芳香族ポリカーボネート樹脂組成物を成形して得られた厚さ 1 / 16 インチの試験片を、20 mm 垂直燃焼試験に付した後 [ 20 mm 垂直燃焼試験に

おける第2回目の10秒間の接炎後、試験片は3秒で火炎ドリップ後に自己消火した（難燃性判定はV-2）]、該試験片の表面を、走査型プローブ顕微鏡を介して撮影した顕微鏡写真である。

#### 発明の詳細な説明

本発明の1つの態様によれば、芳香族ポリカーボネート（A）100重量部、

分岐構造を有する複数の金属酸化物粒子（B）0.01～0.5重量部、但し、該複数の金属酸化物粒子（B）はそれぞれ独立して分岐構造を有する金属酸化物凝集粒子又は分岐構造を有する金属酸化物集塊粒子である、

有機スルホン酸アルカリ金属塩（C）0.0001～0.2重量部、及び

フルオロポリマー（D）0.01～0.5重量部を含んでなる芳香族ポリカーボネート樹脂組成物であって、

該金属酸化物粒子（B）が、該芳香族ポリカーボネート（A）、該金属酸化物粒子（B）及び該有機スルホン酸アルカリ金属塩（C）の混合物中に分散してなり、

該金属酸化物粒子（B）の少なくとも70%が、10～200nmの範囲内に粒子径を有する、

ことを特徴とする難燃性芳香族ポリカーボネート樹脂組成物が提供される。

次に、本発明の理解を容易にするために、まず本発明の基本的特徴及び好ましい態様を列挙する。

1. 芳香族ポリカーボネート (A) 100重量部、

分岐構造を有する複数の金属酸化物粒子 (B) 0.01 ~ 0.5重量部、但し、該複数の金属酸化物粒子 (B) はそれぞれ独立して分岐構造を有する金属酸化物凝集粒子又は分岐構造を有する金属酸化物集塊粒子である、

有機スルホン酸アルカリ金属塩 (C) 0.0001 ~ 0.2重量部、及び

フルオロポリマー (D) 0.01 ~ 0.5重量部  
を含んでなる芳香族ポリカーボネート樹脂組成物であって、

該金属酸化物粒子 (B) が、該芳香族ポリカーボネート (A)、該金属酸化物粒子 (B) 及び該有機スルホン酸アルカリ金属塩 (C) の混合物中に分散してなり、

該金属酸化物粒子 (B) の少なくとも70%が、10 ~ 200 nmの範囲内に粒子径を有する、  
ことを特徴とする難燃性芳香族ポリカーボネート樹脂組成物。

2. 該分岐構造を有する金属酸化物粒子 (B) が、酸化珪素、酸化チタン、及び酸化アルミニウムから選ばれる少なくとも1種の金属酸化物の粒子であることを特徴とする前項1に記

載の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物。

3. 該分岐構造を有する金属酸化物粒子（B）が、乾式法で製造された酸化珪素粒子であることを特徴とする前項2に記載の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物。

4. 該分岐構造を有する金属酸化物粒子（B）の表面が、珪素含有化合物で修飾されていることを特徴とする前項1～3のいずれかに記載の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物。

5. 該芳香族ポリカーボネート樹脂組成物が、更に、強化材及び充填材からなる群より選ばれる少なくとも1種の添加材（E）5～200重量部を含むことを特徴とする前項1～4のいずれかに記載の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物。

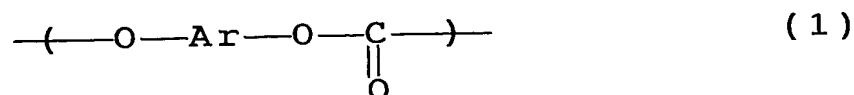
6. 該添加材（E）が、ガラス繊維、炭素繊維、ガラスフレーク、ガラスビーズ、ガラスバルーン、石英ガラス及びシリカからなる群から選ばれる少なくとも1種の物質であることを特徴とする前項5に記載の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物。

7. 該芳香族ポリカーボネート（A）がエステル交換法によって得られる芳香族ポリカーボネートであることを特徴とす

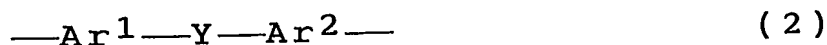
る前項 1 に記載の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物。

以下本発明を詳細に説明する。

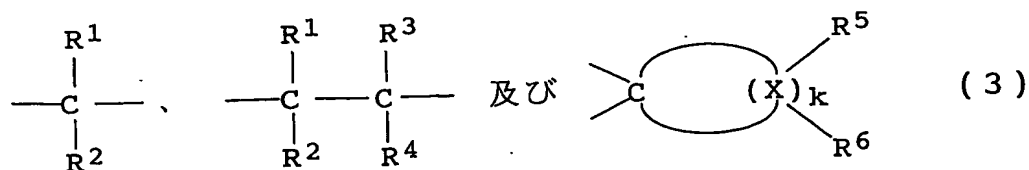
本発明の成分 (A) として使用することができる芳香族ポリカーボネートは、下記式 (1) で表される繰り返し単位からなる主鎖を有する。



(式中、Ar は、二価の炭素数 5 ～ 200 芳香族残基であり、例えば、フェニレン、ナフチレン、ピフェニレンやピリジレンであり、それらは非置換又は置換されていてもよく、あるいはまた、下記式 (2) で表されるものが挙げられる。)

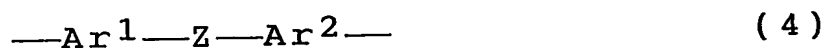


(式中、Ar<sup>1</sup> 及び Ar<sup>2</sup> は、それぞれアリーレン基である。例えばフェニレン、ナフチレン、ピフェニレン、ピリジレン等の基を表し、それらは非置換又は置換されていてもよく、Y は下記式 (3) で表されるアルキレン基、または置換アルキレン基である。)



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ はそれぞれ独立して水素原子、炭素数1～6の低級アルキル基、炭素数5～10のシクロアルキル基、炭素数6～30のアリール基、炭素数7～31のアラルキル基であって、場合によりハロゲン原子、炭素数1～10のアルコキシ基で置換されていてもよく、 $k$ は3～11の整数であり、 $R^5$ 及び $R^6$ は、各Xについて個々に選択され、それぞれ独立して水素原子、または炭素数1～6の低級アルキル基、炭素数6～30のアリール基であって、場合によりハロゲン原子、炭素数1～10のアルコキシ基で置換されていてもよく、Xは炭素原子を表す。)

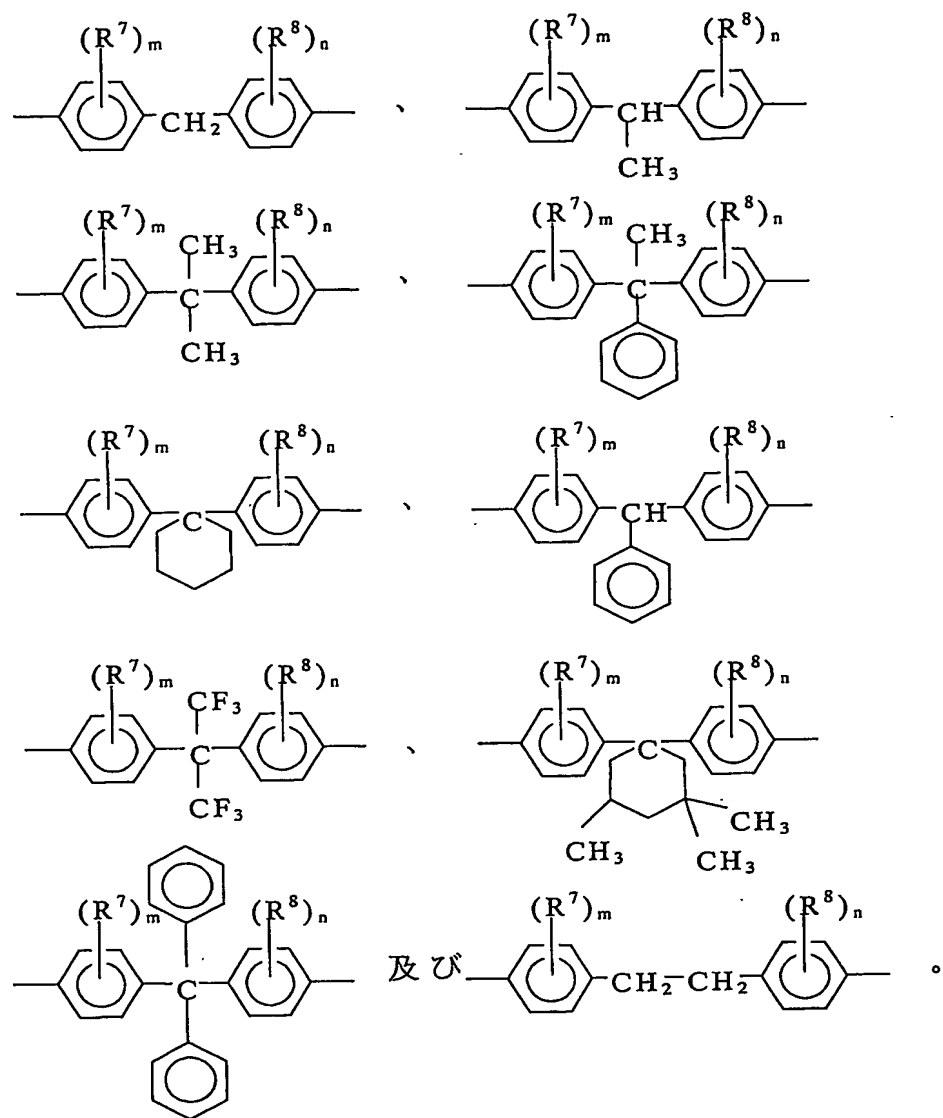
また、下記式（４）で示される二価の芳香族基を共重合体成分として含有していても良い。



(式中、 $A r^1$ 、 $A r^2$ は前記式(2)と同様である。Zは単結合、または、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO_2-$ 、 $-CON(R^1)-$ ( $R^1$ は前記式(3)と同

様である)等の二価の基である。)

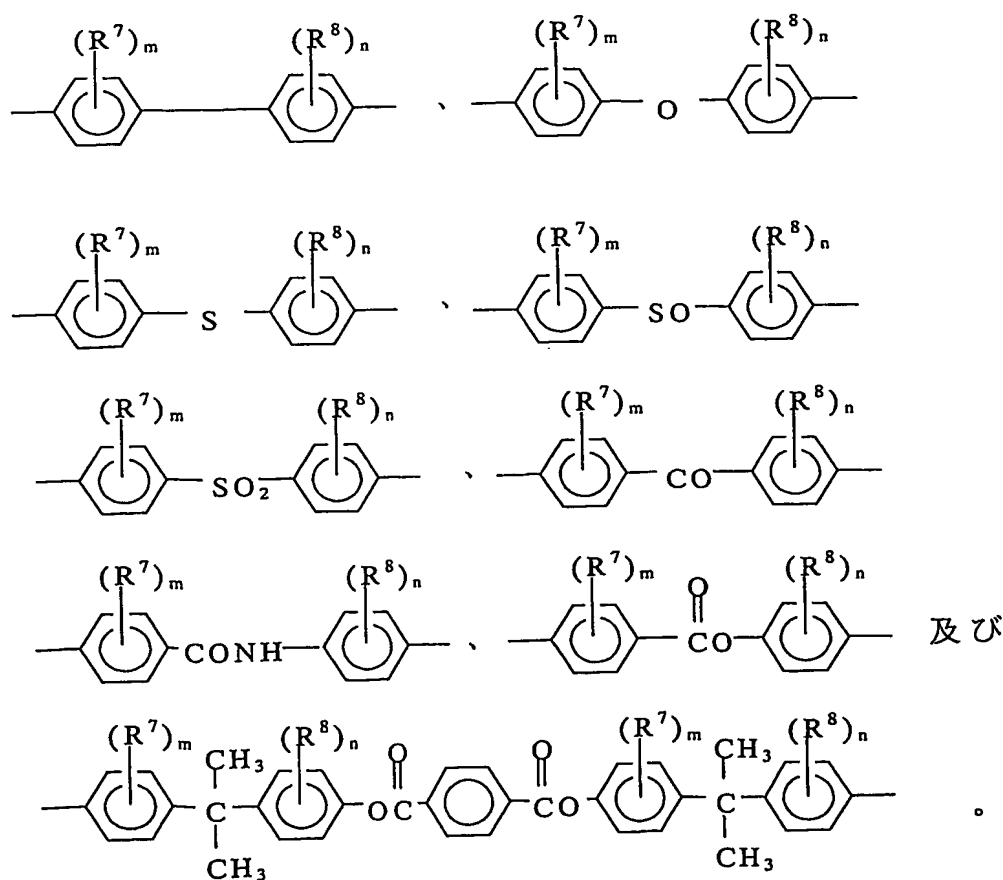
上記式(2)で表される二価の芳香族基の具体例としては、  
下記で表されるものが挙げられる。





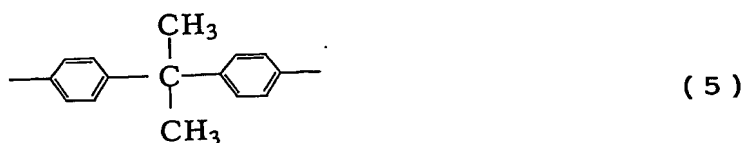
(式中、 $R^7$  及び  $R^8$  は、それぞれ独立して水素、ハロゲン、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、炭素数 1 ～ 10 のアルコキシ基、炭素数 5 ～ 10 のシクロアルキル基または炭素数 6 ～ 30 のアリール基である。 $m$  及び  $n$  は 1 ～ 4 の整数で、 $m$  が 2 ～ 4 の場合には各  $R^7$  はそれぞれ同一でも異なるものであってもよいし、 $n$  が 2 ～ 4 の場合は各  $R^8$  はそれぞれ同一でも異なるものであっても良い。)

また、上記式 (4) で表される二価の芳香族基の具体例としては、下記で表されるものが挙げられる。



(式中、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $m$ 及び $n$ は上記した通りである。)

中でも、下記式(5)で表されるものが好ましい一例である。



特に、上記式(5)で表されるものを $A_r$ とする繰り返しユニットを85モル%以上(芳香族ポリカーボネート中の全モノマー単位を基準として)含む芳香族ポリカーボネートが特に好ましい。

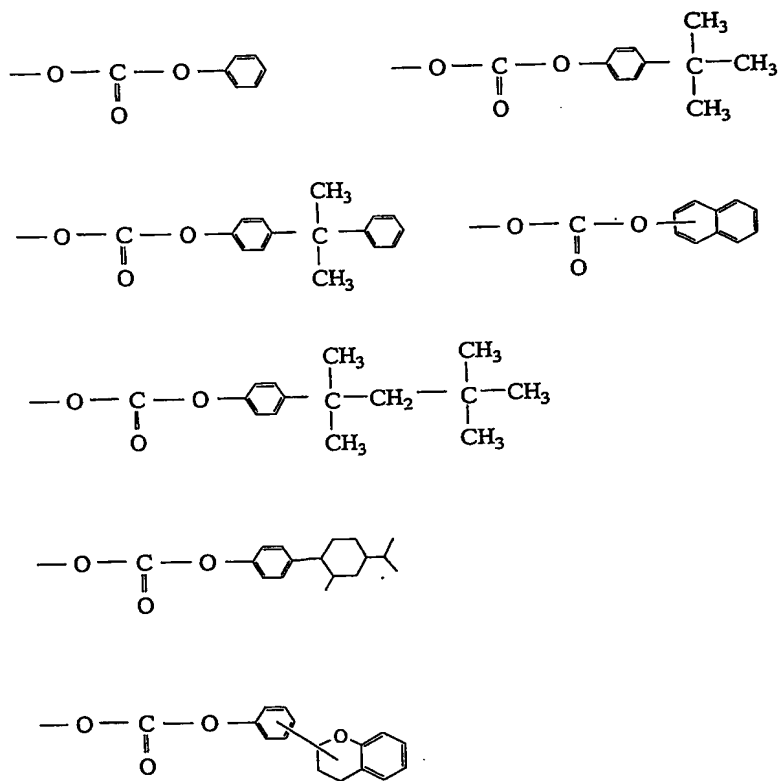
また、本発明に用いることができる芳香族ポリカーボネートは、三価以上の芳香族基を分岐点とする分岐構造を有していても良い。

ポリマー末端の分子構造は特に限定されないが、フェノール基、アリールカーボネート基、アルキルカーボネート基から選ばれた1種以上の末端基を結合することができる。アリールカーボネート末端基は、下記式(6)で表される。



(式中、 $Ar^3$ は一価の炭素数6～30の芳香族基であり、芳香環は置換されていても良い。)

アリールカーボネート末端基の具体例としては、例えば、下記式で表されるものが挙げられる。

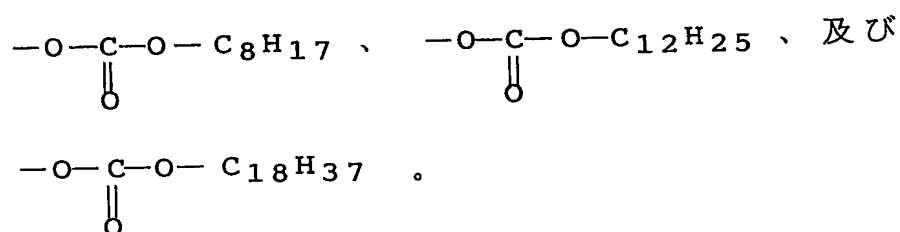


アルキルカーボネート末端基は下記式(7)で表される。



(式中、 $R^9$ は炭素数1～20の直鎖もしくは分岐アルキル基を表す。)

アルキルカーボネート末端基の具体例としては、例えば下記式で表されるものが挙げられる。



これらの中で、フェノール基、フェニルカーボネート基、*p*-*t*-ブチルフェニルカーボネート基、*p*-クミルフェニルカーボネート等が好ましく用いられる。

本発明において、フェノール基末端と他の末端との比率は、特に限定されないが、樹脂組成物において優れた難燃性と熔融安定性をバランスよく発現させるという観点からは、フェノール基末端の比率が全末端基数の5～70%の範囲であることが好ましく、10～50%の範囲にあることが更に好ましい。

フェノール基末端量の測定方法は、一般にNMRを用いて測定する方法(NMR法)や、チタンを用いて測定する方法(チタン法)や、UVもしくはIRを用いて測定する方法

(UV法もしくはIR法)で求めることができるが、本発明においては、NMR法で求めた。

本発明で用いられる芳香族ポリカーボネート(A)の重量平均分子量(Mw)は、通常、5,000~500,000であり、好ましくは10,000~100,000であり、より好ましくは13,000~50,000、さらに好ましくは15,000~30,000、特に好ましくは18,000~25,000、最も好ましくは20,000~23,000である。

また、本発明で使用する芳香族ポリカーボネート(A)は、分子量が異なる2種以上の芳香族ポリカーボネートを組み合わせて使用することも好ましい実施態様である。例えば、Mwが通常14,000~16,000の範囲にある光学ディスク用材料の芳香族ポリカーボネートと、Mwが通常20,000~50,000の範囲にある射出成形用あるいは押出成形用の芳香族ポリカーボネートを組み合わせて使用することもできる。

本発明において、芳香族ポリカーボネートの重量平均分子量(Mw)の測定は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)を用いて行い、測定条件は以下の通りである。すなわち、テトラヒドロフランを溶媒とし、ポリスチレンゲルを使用し、標準単分散ポリスチレンの構成曲線から下式による換算分子量校正曲線を用いて求められる。

$$M_{PC} = 0.3591 M_{PS}^{1.0388}$$

( $M_{PC}$  は芳香族ポリカーボネートの分子量、 $M_{PS}$  はポリスチレンの分子量)

本発明で用いられる芳香族ポリカーボネートは、公知の方法で製造したものを使用することができる。具体的には、芳香族ジヒドロキシ化合物とカーボネート前駆体と反応せしめる公知の方法、例えば、芳香族ジヒドロキシ化合物とカーボネート前駆体（例えばホスゲン）を水酸化ナトリウム水溶液及び塩化メチレン溶媒の存在下に反応させる界面重合法（例えばホスゲン法）、芳香族ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステル（例えばジフェニルカーボネート）などを反応させるエステル交換法（溶融法）、ホスゲン法または溶融法で得られた結晶化カーボネートプレポリマーを固相重合する方法（日本国特開平1-158033（米国特許第4,948,871号に対応）、日本国特開平1-271426、日本国特開平3-68627（米国特許第5,204,377号に対応））等の方法により製造されたものを用いることができる。

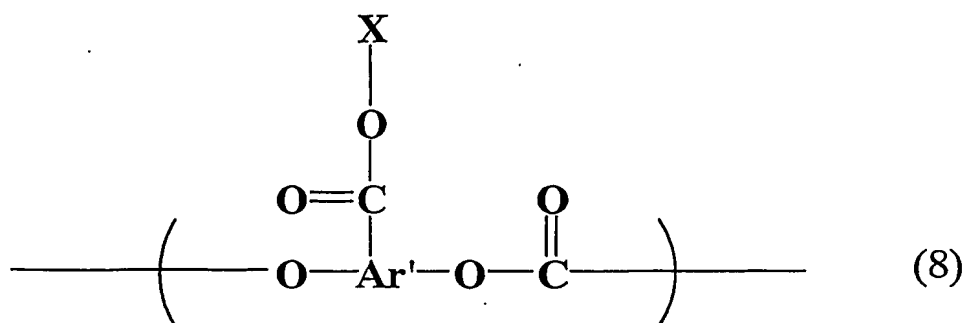
好ましい芳香族ポリカーボネートとしては、2価フェノール（芳香族ジヒドロキシ化合物）と炭酸ジエステルとからエステル交換法にて製造された実質的に塩素原子を含まない芳香族ポリカーボネートをあげることができる。

また、芳香族ポリカーボネートのフェノール基末端量は、ホスゲン法においては例えば米国特許4,736,013号

公報等に記載の方法により、一方、熔融法や固相重合法のようなエステル交換法では、芳香族ジヒドロキシ化合物とジフェニルカーボネートのモル比調整や、日本国特公平7-98862号公報記載の方法等で調整することが可能である。

また、本発明では、芳香族ポリカーボネート(A)が、主鎖に分岐構造を有する芳香族ポリカーボネートであることが、熔融流動性を向上させる上で好ましい。このような分岐構造を有する芳香族ポリカーボネートを得る方法として、三価以上の多価ヒドロキシ化合物を共重合成分として添加して製造する方法、例えば、米国特許4,677,162号公報、同4,562,242号公報、ドイツ国特許3,149,812号公報等に表示されている方法もあるが、本発明で用いることができる特に好ましい分岐構造を有する芳香族ポリカーボネートは、米国特許5,932,683号公報に記載された方法で製造することができる。

特に本発明では、下記式(8)、



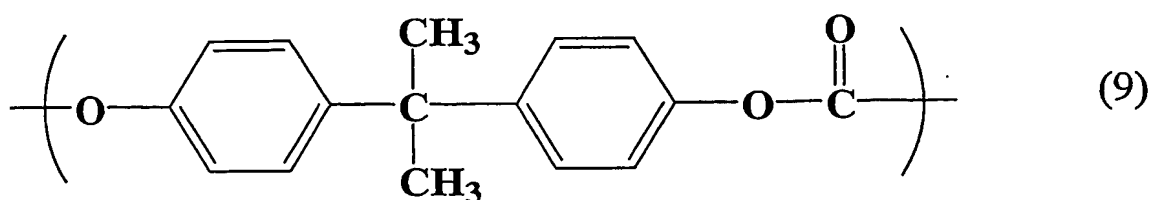
(式中、Ar' は3価の炭素数5～200の芳香族基を表し、Xは式(1)で表される繰り返し単位からなるポリカーボネート鎖を表す。)

に示す分岐構造を有する単位(以下、「異種結合単位」と称す。)を、好ましくは0.01～0.5モル%の範囲、より好ましくは0.03～0.3モル%、さらに好ましくは0.04～0.2モル%、特に好ましくは0.05～0.1モル%の範囲で含む芳香族ポリカーボネートを使用することが、優れた難燃性と熔融流動性のバランスに優れた樹脂組成物を得る上で好ましい。

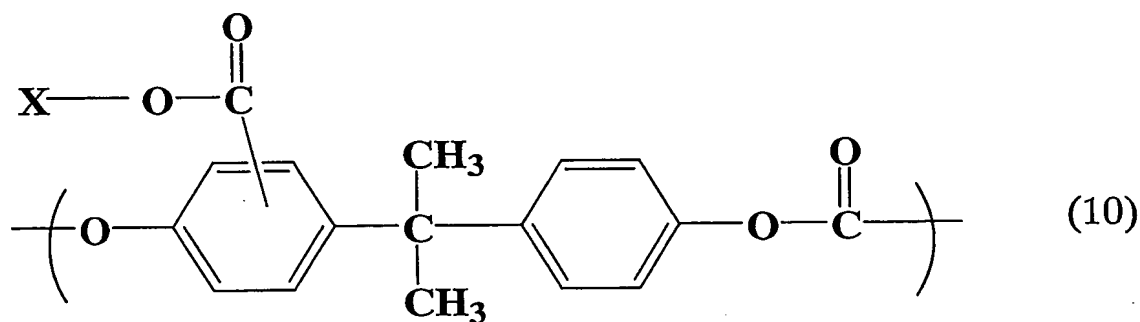
本発明で使用される芳香族ポリカーボネートとして、好ましい例は、下記式(9)：



23



で表される繰り返し単位、及び下記式（10）：



（式中、Xは式（9）で表される単位含む分子鎖を表す。）

で表される異種結合単位を含み、該異種結合単位の量が、好ましくは0.01～0.5モル％の範囲、より好ましくは0.03～0.3モル％、さらに好ましくは0.04～0.2モル％、特に好ましくは0.05～0.1モル％である芳香族ポリカーボネートである。

本発明における成分（B）は、分岐構造を有する金属酸化物粒子である。

本発明で「分岐構造を有する金属酸化物粒子」とは、金属酸化物の一次粒子が、分岐した鎖状に結合してなる凝集粒子

(aggregate)、及び／又は集塊粒子 (agglomerate) である。

本発明において「粒子」とは、透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いて樹脂組成物の超薄切片を観察するか、あるいは走査型プローブ原子間力顕微鏡 (SPM) を用いて樹脂組成物の成形体表面もしくは切出面を観察した際 (TEM及びSPMでの観察は通常1万～10万倍で行う) に、独立した粒子として観察されるものを意味する。本発明で用いる金属酸化物粒子 (B) は、上記したように凝集粒子 (aggregate)、及び／又は集塊粒子 (agglomerate) であるが、上記の方法で観察した際に独立した粒子として観察される。

本発明では、分岐構造を有する金属酸化物粒子 (B) の粒子径は、上記した透過型電子顕微鏡 (TEM) による観察、あるいは走査型プローブ原子間力顕微鏡 (SPM) による観察によって測定することができる。すなわち、上記の顕微鏡観察において写真撮影を行い、得られた顕微鏡写真から樹脂組成物中における100個以上の粒子に対して個々の粒子径を計測する。さらに粒子径分布を求める。粒子径は、粒子の面積  $S$  を求め、 $S$  を用いて、 $(4S/\pi)^{0.5}$  を粒子径とする。

分岐構造を有する金属酸化物粒子 (B) として、例えば、金属酸化物の一次粒子が分岐した鎖状に結合してなる凝集粒子あるいは集塊粒子の形態を有する酸化珪素、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化セリウム、酸化イットリ

ウム、酸化ジルコニウム、酸化錫、酸化鉄、酸化マグネシウム、酸化マンガン、及び酸化ホルミウム等を挙げることができる。

上記の中で、分岐構造を有する酸化珪素、酸化チタン及び酸化アルミニウムの粒子が好ましく、特に好ましくは、分岐構造を有する酸化珪素粒子である。

本発明の樹脂組成物において、高度な難燃性能と優れた耐衝撃性を発現させる上で、金属酸化物粒子（B）の少なくとも70%が、10～200nmの範囲に粒子数を有することが必要であり、好ましくは75%以上、更に好ましくは80%以上、特に好ましくは90%以上が上記範囲内に粒子径を有する。また、金属酸化物粒子（B）の数平均粒子径は通常30～250nmであり、好ましくは40～200nmであり、更に好ましくは50～150nmである。

また、金属酸化物粒子（B）は、窒素ガス吸着によるBET法で求められる比表面積が、50～400m<sup>2</sup>/gであることが好ましく、100～350m<sup>2</sup>/gであることがより好ましく、150～300m<sup>2</sup>/gであることが更に好ましい。

本発明で好ましく使用される成分（B）は、分岐構造を有する酸化珪素粒子であり、中でもハロゲン化珪素などの揮発性珪素化合物を酸水素炎中で高温加水分解することにより酸化珪素を合成する、所謂「乾式法」で得られる酸化珪素粒子

を特に好ましく使用することができる。このような乾式法によって得られた分岐構造を有する酸化珪素は一般に「ヒュームドシリカ」と称される。

このようなヒュームドシリカは、例えば日本国特開2000-86227号公報に記載の方法により製造することができる。具体的な製造例として、揮発性珪素化合物を原料とし、これを可燃ガス及び酸素を含有する混合ガスと共にバーナーに供給して燃焼させた火炎中で1,000～2,100℃の高温で加熱分解する方法を挙げることができる。ここで原料となる揮発性珪素化合物としては、例えば、 $\text{SiH}_4$ 、 $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ 、 $\text{HSiCl}_3$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}_2$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$ 、アルコキシシラン類等が挙げることができ、なかでも $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ 、 $\text{HSiCl}_3$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ などのハロゲン化珪素化合物が好ましい。また、可燃ガス及び酸素を含有する混合ガスは水を生成させうるものが好ましく、水素やメタン、ブタン等が適当であり、酸素含有ガスとして酸素、空気等が用いられる。

揮発性珪素化合物と混合ガスの量比は、揮発性珪素化合物のモル当量を1モル当量として、酸素及び可燃性ガスである水素を含む混合ガス中での酸素のモル当量2.5～3.5、及び水素のモル当量を1.5～3.5の範囲に調整すること

が好ましい。尚、ここで酸素と水素についてのモル当量とは、各原料化合物（揮発性珪素化合物）と反応する化学量論的な当量を表すものとする。また、メタン等の炭化水素燃料を用いる場合は、水素換算のモル当量を表すものとする。該方法において、シリカの平均一次粒子径を小さくするには、揮発性珪素化合物 1 モルに対して、水素、酸素を過剰量用いることにより、反応混合物中の固体（シリカ）／気体（酸素、水素）の比を小さくし、これにより固体粒子間の衝突を少なくして溶融による粒子成長を抑制することにより達成することができる。

本発明で用いられる成分（B）は、その表面を珪素含有化合物で表面修飾すると、樹脂組成物中で成分（B）の凝集を防ぎ、良好に分散させることが可能となり、好ましい。

ここで「表面修飾」とは、共有結合を介する表面修飾、及び／又はファンデルワールスカや水素結合による表面修飾が含まれるが、好ましくは前者の共有結合を介する表面修飾である。

該珪素含有化合物は、クロロシラン、アルコキシシラン、ヒドロシラン、シリルアミン、シランカップリング剤、ポリオルガノシロキサンからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の珪素含有化合物である。

前記クロロシランとは、分子内に 1 ～ 4 個の塩素原子を含む珪素含有化合物を表し、例えば、炭素数 1 ～ 12 のアルキ

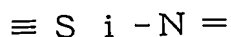
ルトリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、ジフェニルクロロシラン、トリフロロプロピルトリクロロシラン、ヘプタデカフロロデシルトリクロロシラン等を挙げることができ、中でも、ジメチルジクロロシラン、オクチルトリクロロシラン、トリメチルクロロシランが好ましい。

前記アルコキシシランとは、分子内に1～4個のメトキシ基またはエトキシ基を含む珪素含有化合物を表し、例えば、テトラメトキシシラン、炭素数2～12アルキルトリメトキシシラン、ジメチルメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、ヘプタデカトリフルオロデシルトリメトキシシラン等を挙げることができ、中でも、メチルトリメトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシランが好ましい。

前記ヒドロシランとは、分子内に1～4個のSi-H結合を含む珪素含有化合物を表し、例えば、炭素数1～12アルキルシラン、ジ（炭素数1～12アルキル）シラン、トリ（炭素数1～12アルキル）シラン等を挙げることができ、

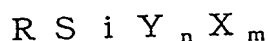
中でも、オクチルシランが好ましい。

前記シリルアミンとは、分子内に下記一般式、



で表されるシリルアミン構造を含む珪素含有化合物を表し、例えば、ヘキサメチルジシラザン、ヘキサフェニルジシラザン、トリメチルシリルジメチルアミン、トリメチルシリルジエチルアミン、トリメチルシリルイミダゾール等を挙げることができ、中でも、ヘキサメチルジシラザンが好ましい。

前記シランカップリング剤とは、分子内に下記一般式、



(但し、Rは有機材料と結合することができる官能基、例えば、ビニル基、グリシド基、メタクリル基、アミノ基、メルカプト基等を含む有機置換基である。一方、Xは無機材料と反応することがきる加水分解性基であり、例えば、塩素、炭素数1～4のアルコキシ基が挙げられる。Yは炭素数1～4のアルキル基である。mは1～3の整数であり、nは0～2の整数であり、 $m+n=3$ )

で表される珪素含有化合物を表し、有機材料と無機材料の界面に介在して両者を結合させる機能を有する化合物である。該シランカップリング剤としては、例えば、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、 $\beta$ -(3,4エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシ

ラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、N- $\beta$  (アミノエチル)  $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N- $\beta$  (アミノエチル)  $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- $\beta$  (アミノエチル)  $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン等を挙げることができ、中でも、 $\beta$ - (3, 4 エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシランが好ましい。

前記ポリオルガノシロキサンとは、珪素含有化合物の重合体であり、オイル状、ゴム状、レジン状のポリオルガノシロキサンを挙げることができるが、中でも、粘度が25℃で2~1,000 cStのシリコーンオイルや変性シリコーンオイルを好ましく使用することができる。

該シリコーンオイルとして、ジメチルシリコーンオイル、



メチルフェニルシリコーンオイル、メチルハイドロジェンシリコーンオイルを例示することができ、ジメチルシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイルが特に好ましい。

また、変性シリコーンオイルとして、分子内にアミノ基、エポキシ基、カルボキシル基、水酸基、メタクリル基、メルカプト基、フェノール基等からなる群より選ばれる少なくとも1種の反応性置換基を有する反応性シリコーンオイルや、分子内にポリエーテル基、メチルスチリル基、アルキル基、炭素数8～30の高級脂肪酸エステル基、炭素数1～30のアルコキシ基、炭素数8～30の高級脂肪酸基、フッ素原子等からなる群より選ばれる少なくとも1種の非反応性置換基を有する非反応性シリコーンオイルを例示することができ、水酸基含有シリコーンオイル、エポキシ基含有シリコーンオイル、ポリエーテル基含有変性シリコーンオイルが特に好ましい。

本発明において、成分（B）に関する表面処理方法は、例えば、日本国特開平9-310027、同9-59533（米国特許第5,843,525号）、同6-87609号公報に記載された方法で行うことができる。具体的には、ヘンシェルミキサー等の攪拌装置を備えた容器に、金属酸化物粒子を入れ、攪拌しながら前記の各種珪素含有化合物を添加し、望ましくはガス状あるいは噴霧状で接触させて、均一に混合して高温で反応させることにより行うことができる。

上記表面処理において、成分（B）における表面修飾する珪素含有化合物の量は、成分（B）全量に対して好ましくは0.01～20重量%、より好ましくは0.05～10重量%、更に好ましくは1～8重量%である。

本発明で、特に好ましく使用することができる成分（B）は、珪素含有化合物で表面修飾されたヒュームドシリカである。

該ヒュームドシリカは、複数の球状の非晶質シリカ一次粒子が集合してなり、分岐構造を有する集塊物（集塊粒子）の形態をなす。該集塊粒子では、一次粒子同士の凝集は水素結合やファンデルワールス力に起因するため、該集塊粒子は樹脂との溶融混練過程で崩壊されるが、一次粒子まで崩壊することは稀であり、樹脂組成物において一次粒子が凝集してなる分岐した鎖状の構造を有する凝集物（凝集粒子）として観察される。また、該凝集粒子の樹脂組成物中における粒子径分布は比較的シャープである。

また、該ヒュームドシリカの粒子表面は、3～4個/ $\text{nm}^2$ のシラノール基が存在するが、該表面シラノール基を介して珪素含有化合物による表面修飾を粒子表面に対して効率よく行うことが可能である。珪素含有化合物で表面修飾されたヒュームドシリカは、表面が疎水性となり、樹脂組成物中での分散が容易となり、粒子径分布がシャープになるため、特に好ましい。

また、乾式法によって得られるヒュームドシリカは、一次粒子が多孔質構造でなく、緻密な球状粒子であるために、吸水性が低く、このために樹脂の加水分解等の悪影響を及ぼすことが少なく、特に熔融混練や成形の過程で樹脂に与える悪影響が極めて少ないので好ましい。

該多孔質構造を判断する尺度として、窒素吸着法や水銀圧入法により測定される「細孔容積」があるが、本発明では、該細孔容積が  $0.3 \text{ ml/g}$  以下である非晶質ヒュームドシリカが特に好ましい。

また、非晶質ヒュームドシリカの含有水分量は、5%以下が好ましく、より好ましくは3%以下、さらに好ましくは1%以下、特に好ましくは、0.5%以下、最も好ましくは0.3%以下である。

本発明で好ましく使用できる成分(B)の具体例としては、日本国 日本アエロジル(株)より入手可能な、「アエロジル RY200」、「アエロジル RX200」、「アエロジル R805」、「アエロジル R202」、「アエロジル R974」、及び「アエロジル 200」などを挙げることができる。

成分(B)の配合量は、成分(A) 100重量部に対して、0.01~0.5重量部であり、好ましくは0.05~0.45重量部、より好ましくは0.08~0.4重量部、更に好ましくは0.1~0.35重量部、最も好ましくは0.15~0.3重量部である。0.01重量部未満であると、

高度な難燃効果が得られず、一方、0.5重量部を超えると組成物の熔融安定性、機械的特性、成形体の表面外観等が低下する傾向にある。

本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物は、芳香族ポリカーボネート（A）と有機スルホン酸アルカリ金属塩（C）とフルオロポリマー（D）を含む混合物中に分岐構造を有する金属酸化物粒子（B）がランダムに分散した粒子として存在する形態の樹脂組成物であるが、驚くべきことに、燃焼過程において組成物中の成分（B）が成形体表面に濃縮されて成分（B）の表面層が形成される様子が観察される。

燃焼過程において、成分（B）が成形体表面に濃縮される（成分（B）の表面層の形成）様子は、例えば、本発明の樹脂組成物をアンダーライターズラボラトリー・サブジェクト94（以下、UL-94規格と記載する。）に記載の難燃性試験用に成形される試験片厚みが5mm以下の樹脂組成物の試験片に対して20mm垂直燃焼試験を実施した後に、燃焼試験後試験片の接炎側最端部より3cmを超えない範囲にある炭化されていない試験片表面が平滑な領域を走査型プローブ顕微鏡（SPM）によって表面観察することにより行なうことができる。

上記観察法において、観察面全体に成分（B）が分散した $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ の所定の領域において、該 $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ の所定の領域における成分（B）の占有面積が30%以上、好

ましくは50%以上、より好ましくは70%以上になるような樹脂組成物が特に優れた難燃効果を発現する。

本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物においては、燃焼過程において上記のように成分(B)からなる表面層が形成されることが、薄肉の成形体において優れた難燃効果を発現する理由の一つと推定される。すなわち、燃焼過程において形成される成分(B)からなる表面層が、断熱層としての作用と、燃焼ガスの表面への拡散制御作用を発揮するものと推定される。

本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物で観察される、樹脂組成物中にランダムに分散した成分(B)が燃焼過程において成形体表面に濃縮されて成形体表面に成分(B)からなる表面層が形成されるという現象が生じる理由については明らかでないが、以下のように推定される。

1) 燃焼過程において、成形体表面に存在する分岐構造を有する金属酸化物粒子(B)は、火炎からの輻射熱により、粒子同士が成分(B)の表面に存在する反応性の高い表面水酸基を介して再凝集し、金属酸化物からなる表面層を形成することができる。

2) 分岐構造を有する金属酸化物粒子(B)はその形状により、燃焼過程において隙間が少ない密な表面層を形成することができる。

3) 分岐構造を有する金属酸化物粒子(B)は平均粒子径が

ナノサイズオーダーであり、溶融樹脂中での移動度が大きい。

4) さらに、分岐構造を有する金属酸化物粒子 (B) の粒子表面が疎水性の表面処理剤で被覆されている場合は、成分 (B) の表面エネルギーが小さく、金属酸化物粒子－樹脂間相互作用に対して金属酸化物－空気界面相互作用が相対的に大きくなり、金属酸化物粒子が空気面側に引き出されやすい表面エネルギーバランス状態にある。

本発明における成分 (C) は、有機スルホン酸アルカリ金属塩であり、その例としては、脂肪族スルホン酸アルカリ金属塩、芳香族スルホン酸アルカリ金属塩等が挙げられる。

アルカリ金属の例としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムが挙げられ、好ましくはリチウム、ナトリウム、カリウム、最も好ましくはカリウムである。

脂肪族スルホン酸アルカリ金属塩としては、炭素数 1 ～ 8 のアルカンスルホン酸アルカリ金属塩、またはかかるアルカンスルホン酸アルカリ金属塩のアルキル基の一部をフッ素原子で置換したスルホン酸アルカリ金属塩、さらには炭素数 1 ～ 8 のパーフルオロアルカンスルホン酸アルカリ金属塩を好ましく使用することができ、特に好ましい具体例として、パーフルオロエタンスルホン酸ナトリウム塩、パーフルオロブタンスルホン酸カリウム塩を挙げることができる。

芳香族スルホン酸アルカリ金属塩としては、モノマー状またはポリマー状の芳香族サルファイドのスルホン酸、芳香族

カルボン酸およびエステルのスルホン酸、モノマー状またはポリマー状の芳香族エーテルのスルホン酸、芳香族スルホネートのスルホン酸、モノマー状またはポリマー状の芳香族スルホン酸、モノマー状またはポリマー状の芳香族スルホンスルホン酸、芳香族ケトンのスルホン酸、複素環式スルホン酸、芳香族スルホキサイドのスルホン酸、及び芳香族スルホン酸のメチレン型結合による縮合体からなる群から選ばれる少なくとも1種を芳香族スルホン酸とする芳香族スルホン酸アルカリ金属塩を挙げることができる。

上記、モノマー状またはポリマー状の芳香族サルファイドのスルホン酸アルカリ金属塩は、その好ましい例として、ジフェニルサルファイドー4, 4'-ジスルホン酸ジナトリウム、及びジフェニルサルファイドー4, 4'-ジスルホン酸ジカリウムを挙げることができる。

また、上記芳香族カルボン酸およびエステルのスルホン酸アルカリ金属塩は、その好ましい例として、5-スルホイソフタル酸カリウム、5-スルホイソフタル酸ナトリウム、及びポリエチレンテレフタル酸ポリスルホン酸ポリナトリウムを挙げることができる。

また、上記モノマー状またはポリマー状の芳香族エーテルのスルホン酸アルカリ金属塩は、その好ましい例として、4-オードデシルフェニルエーテルジスルホン酸ジナトリウム、ポリ(2, 6-ジメチルフェニレンオキシド)ポリスルホン酸

ポリナトリウム、ポリ（1，3－フェニレンオキシド）ポリスルホン酸ポリナトリウム、ポリ（1，4－フェニレンオキシド）ポリスルホン酸ポリナトリウム、ポリ（2，6－ジフェニルフェニレンオキシド）ポリスルホン酸ポリカリウム、及びポリ（2－フルオロ－6－ブチルフェニレンオキシド）ポリスルホン酸リチウムを挙げることができる。

また、上記芳香族スルホネートのスルホン酸アルカリ金属塩は、その好ましい例として、ベンゼンスルホネートのスルホン酸カリウムを挙げるすることができる。

また、上記モノマー状またはポリマー状の芳香族スルホン酸アルカリ金属塩は、その好ましい例として、ベンゼンスルホン酸ナトリウム、p－ベンゼンジスルホン酸ジカリウム、及びナフタレン－2，6－ジスルホン酸ジカリウムを挙げることができる。

また、上記モノマー状またはポリマー状の芳香族スルホン酸アルカリ金属塩は、その好ましい例として、ジフェニルスルホン－3－スルホン酸ナトリウム、ジフェニルスルホン－3－スルホン酸カリウム、ジフェニルスルホン－3，3’－ジスルホン酸ジカリウム、及びジフェニルスルホン－3，4’－ジスルホン酸ジカリウムを挙げるすることができる。

上記芳香族ケトンのスルホン酸アルカリ金属塩は、その好ましい例として、 $\alpha$ ， $\alpha$ ， $\alpha$ －トリフルオロアセトフェノン－4－スルホン酸ナトリウム、及びベンゾフェノン－3，



3'-ジスルホン酸ジカリウムを挙げることができる。

上記複素環式スルホン酸アルカリ金属塩は、その好ましい例として、チオフェン-2,5-ジスルホン酸ジナトリウム、チオフェン-2,5-ジスルホン酸ジカリウム、及びベンゾチオフェンスルホン酸ナトリウムを挙げることができる。

上記芳香族スルホキサイドのスルホン酸アルカリ金属塩は、その好ましい例として、ジフェニルスルホキサイド-4-スルホン酸カリウムを挙げることができる。

上記芳香族スルホン酸アルカリ金属塩のメチレン型結合による縮合体は、その好ましい例として、ナフタレンスルホン酸ナトリウムのホルマリン縮合物、アントラセンスルホン酸ナトリウムのホルマリン縮合物を挙げることができる。

成分(C)は、成分(A)の芳香族ポリカーボネートに対して、燃焼時に芳香族ポリカーボネートの脱炭酸反応を促進する作用があり、これにより難燃剤として機能するが、本発明では成分(B)と成分(C)との相乗的な燃焼抑制作用により、極めて少量の成分(C)の使用で、優れた難燃効果を得ることが可能となる。

成分(B)と成分(C)を組み合わせる使用することにより、成分(C)を単独で使用する場合と比較して、芳香族ポリカーボネートの脱炭酸反応を低温側から徐々に、かつ、組成物全体にわたって均質に脱炭酸反応が進行する様子を、加熱ステージ付の光学顕微鏡により観察することができる。

本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物では、少量の成分（C）の使用で優れた難燃効果を得ることが可能となるために、芳香族ポリカーボネート樹脂が本来有する耐熱性や耐衝撃性が高レベルで維持されるのみならず、ベース樹脂である芳香族ポリカーボネートとほぼ同等の熔融安定性を得ることができる。

本発明における成分（C）の使用量は、成分（A）100重量部に対して、0.0001～0.2重量部であり、好ましくは0.001～0.18重量部、より好ましくは0.005～0.15重量部、特に好ましくは0.01～0.1重量部である。成分（C）が0.0001重量部未満であると薄肉成形体での難燃性が不十分となる傾向にあり、一方、0.2重量部を超えると樹脂組成物の熔融安定性が不十分となる。

本発明における成分（D）は、フルオロポリマーであり、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン・プロピレン共重合体等のテトラフルオロエチレンポリマー、ポリテトラフルオロエチレン以外のパーフルオロアルカンポリマーであり、好ましくはテトラフルオロエチレンポリマー、特に好ましくはポリテトラフルオロエチレンを挙げることができる。

本発明で好ましく使用される成分（D）は、フィブリル形成能力を有するフルオロポリマーであり、ファインパウダー状のフルオロポリマー、フルオロポリマーの水性ディスパー

ジョン、粉体状のフルオロポリマー／アクリロニトリル・スチレン共重合体混合物、同じく粉体状のフルオロポリマー／ポリメチルメタクリレート混合物等様々な形態のフルオロポリマーを使用することができる。

本発明では、粉体状のフルオロポリマー／アクリロニトリル・スチレン共重合体（A S）混合物、または、粉体状のフルオロポリマー／ポリメチルメタクリレート（P M M A）混合物を特に好ましく使用することができる。このような粉体状のフルオロポリマー／A S混合物やフルオロポリマー／P M M A混合物等の熱可塑性樹脂との混合物に関しては、日本国特開平9-95583号公報（米国特許第5,804,654号に対応）、日本国特開平11-49912号公報（米国特許第6,040,370号に対応）、日本国特開2000-143966号公報、日本国特開2000-297189号公報等を参照することができ、本発明で好ましく使用できるものとして、米国G E スペシャリティケミカルズ社製「B l e n d e x 4 4 9」、日本国三菱レーヨン（株）製「メタブレンA-3800」を例示することができる。

本発明において、成分（D）の使用量は成分（A）100重量部に対して、0.01～0.5重量部であり、好ましくは0.03～0.4重量部、より好ましくは0.05～0.35重量部、更に好ましくは、0.08～0.3重量部である。

成分（D）の使用量が0.01重量部未満であると薄肉の成形体において燃焼物滴下防止効果が不十分であり、一方、0.5重量部を超えると成形体表面にシルバーストリーク等の外観不良が発生しやすくなってしまう。

本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物は、強化材及び充填材からなる少なくとも1種の添加材（E）を含んでいてもよい。成分（E）は、樹脂組成物の剛性、寸法安定性、機械的強度等の機能を付与する目的で使用される。

本発明において用いることができる成分（E）は、例えば、ガラス繊維、炭素繊維、アルミナ繊維、ジルコニア繊維、窒化ホウ素繊維、炭化珪素繊維、アラミド繊維、液晶ポリエステル、タルク、マイカ、クレー、ワラストナイト、モンモリロナイト、カオリン、セピオライト、ガラスフレーク、ガラスビーズ、ガラスバルーン、ミルドガラス、石英ガラス、シリカ、チタン酸カリウム、炭化珪素、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、グラファイト、硫酸カルシウム及び硫酸バリウム等を挙げることができ、これらの中から選ばれる1種または2種以上を使用することができる。

成分（E）として、上記の中でも、ガラス繊維、炭素繊維、タルク、マイカ、ワラストナイト、ガラスフレーク、ガラスビーズ、ガラスバルーン、石英ガラス及びシリカからなる群から選ばれる少なくとも1種を用いることが好ましく、ガラス繊維、炭素繊維、ガラスフレーク、ガラスビーズ、ガラス

バルーン、石英ガラス、シリカからなる群から選ばれる少なくとも1種を用いることが特に好ましい。

また、成分(E)のpHは、6～10、好ましくは6.5～9.5である。pHがこの範囲外にあると、樹脂組成物の溶融安定性が低下する傾向にある。尚、成分(E)のpHは、JIS K 5101に準拠した方法で測定することができる。

本発明において用いることができる成分(E)は、前記成分(B)の説明で記載したシランカップリング剤等で表面処理されたものが特に好ましい。さらに成分(E)を用いる場合は、エポキシ系化合物、ウレタン系化合物、アクリル系化合物などの各種化合物を集束剤として併用することができる。表面処理した成分(E)を用いることにより、芳香族ポリカーボネート(A)の分解が抑制できるとともに、樹脂との密着性をより向上させることができ、剛性、寸法安定性、機械的強度、等の機能を良好に付与することが可能となる。

本発明の組成物において、成分(E)として、ガラス繊維、炭素繊維、ガラスフレーク、ガラスビーズ、ガラスバルーン、石英ガラス及びシリカからなる群から選ばれる少なくとも1種を使用する場合は、アミノシラン系のシランカップリング剤を使用し、ウレタン系の集束剤を使用することが特に好ましい。

また、成分(E)として、ガラスフレーク、またはガラス繊維とガラスフレークの組み合わせを使用すると、成形体の

寸法安定性を高める上で好ましい。

本発明において、成分（E）を使用する場合、その使用量は成分（A）100重量部に対して、1～200重量部であり、好ましくは3～100重量部、より好ましくは5～50重量部である。

本発明では成分（E）を使用することにより、芳香族ポリカーボネート樹脂組成物の剛性を高めることができる。樹脂組成物の剛性は、曲弾性率によって評価することができる。本発明においては、ISO-178に準じて測定される樹脂組成物の曲弾性率が、好ましくは3,000～12,000 MPa、より好ましくは3,500～10,000 MPa、特に好ましくは4,000～8,000 MPaである。

また、本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物は、樹脂組成物の熔融流動性、あるいは耐衝撃性等の機械的特性を改質する目的で、芳香族ポリカーボネート以外の熱可塑性樹脂を、成分（A）100重量部に対して、0～5重量部、好ましくは0～3重量部の範囲で含んでいてもよい。

前記芳香族ポリカーボネート以外の熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリスチレン系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、ポリメタクリレート系樹脂及びゴム変性重合体等から選ばれる少なくとも1種を使用することができる。

上記の中で、本発明において好ましく使用することができるものとして、ポリスチレン系樹脂、および／またはゴム変性重合体を挙げることができ、ポリスチレン系樹脂で特に好ましい例として、アクリロニトリル・スチレン共重合樹脂（A S）やポリスチレン樹脂（P S）を挙げる事ができ、また、ゴム変性重合体で特に好ましい例として、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体（A B S）、メチルメタクリレート・ブタジエン・スチレン共重合体（M B S）、メチルメタクリレート・ブタジエン共重合体（M B）、メチルメタクリレート・ブチルアクリレート共重合体（M B A）、メチルメタクリレート・ブチルアクリレート・スチレン共重合体（M B A S）、アクリロニトリル・ブチルアクリレート・スチレン共重合体（A A S）及びハイインパクトポリスチレン（H I P S）等を挙げる事ができる。

また、本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物は、更に、着色剤、分散剤、熱安定剤、光安定剤、滑剤、離型剤、帯電防止剤等の各種の添加剤を含んでいてもよいが、これらの配合量はその総量として成分（A）100重量部に対して、通常0～5重量部の範囲である。

次に、本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物の製造方法について説明する。

本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物の製造は、成分（A）、（B）、（C）及び（D）、並びに、場合により、

(E) 及び／又は上記したその他の成分を、パンバリーミキサー、ニーダー、単軸押出機、または二軸押出機等の熔融混練装置を用いて熔融混練を行うことにより製造することができるが、各成分を組成物中で均一に分散させ、本発明の組成物を連続的に製造するのに二軸押出機が特に適している。

特に好ましい製造法は、押出方向の長さ(L)と押出機スクリー直径(D)の比、 $L/D$ が5～100、好ましくは10～70、更に好ましくは20～50である二軸押出機を用いる熔融混練方法である。

本発明の樹脂組成物を製造する方法として、例えば、原料となる各成分を、予めタンブラーやリボンブレンダー等の予備混合装置を使用して混合した後に、押出機に供給して熔融混練することにより、樹脂組成物を得る方法を挙げることができるが、成分(E)を用いる場合、成分(E)を押出機の途中からサイドフィードして、樹脂組成物を製造する方法も好ましく用いることができる。

熔融混練の条件としては、例えば押出機を用いる場合、押出機のシリンダー設定温度を200～400℃、好ましくは220～350℃、更に好ましくは230～300℃とし、また、押出機スクリー回転数を50～700rpm、好ましくは80～500rpm、更に好ましくは、100～300rpmとし、押出機内の熔融樹脂の平均滞留時間を10～150秒、好ましくは20～100秒、更に好ましくは30



～60秒として熔融混練を行う。尚、熔融樹脂温度を好ましくは250～330℃の範囲とし、混練中に樹脂に過剰の発熱を与えないように配慮しながら熔融混練を行う。熔融混練された樹脂組成物は、押出機先端部に取り付けられたダイよりストランドとして押し出され、ペレタイズされて樹脂組成物のペレットが得られる。

また本発明の樹脂組成物を得る製造方法に関して、熔融混練と同時に脱揮を行うことが好ましい。ここで、「脱揮」とは押出機に設けられたペントロを通じて、熔融混練工程で発生する揮発成分を、大気圧開放あるいは減圧により除去することを意味する。

前記脱揮を減圧下で行う場合は、好ましくは $1 \sim 5 \times 10^4$  Pa、より好ましくは $10 \sim 4 \times 10^4$  Pa、更に好ましくは $100 \sim 2 \times 10^4$  Paで減圧脱揮が行われる。

本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物は、例えば、射出成形、ガスアシスト成形、押出成形、ブロー成形、圧縮成形等の成形法により、各種の多彩な製品に成形することができるが、中でも、射出成形、ガスアシスト成形が本発明の樹脂組成物の使用において特に好ましい。

本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物を用いた成形体の例としては、コンピューターモニター、マウス、キーボードなどのコンピュータ関連部材、ノートブック型パソコン、複写機、ファックス、プリンター、プロジェクター、携帯機

器、電子・電気機器、精密機械等の各種機器の筐体用あるいは構造部品等を挙げることができる。

本発明を実施するための最良の形態

以下、実施例及び比較例により、本発明を更に詳細に説明する。

実施例あるいは比較例においては、以下の成分を用いて芳香族ポリカーボネート樹脂組成物を製造した。

1. 成分(A)：芳香族ポリカーボネート

(PC-1)

熔融エステル交換法で製造されたビスフェノールA系ポリカーボネート[上記式(9)の繰り返し単位及び上記式

(10)の異種結合単位からなる芳香族ポリカーボネート]

$M_w = 21,600$

フェノール性末端基比率 = 24%

異種結合単位含有量 = 0.08モル%

フェノール性末端基比率はNMR法で測定した。

異種結合単位含有量は以下の方法で測定した。すなわち、芳香族ポリカーボネート55mgをテトラヒドロフラン2mlに溶解した後、5規定の水酸化カリウムメタノール溶液を0.5ml添加し、室温で2時間攪拌して完全に加水分解した。その後、濃塩酸0.3mlを加え、逆相液体クロマトグラフィーで測定した。逆相液体クロマトグラフィーは、UV検知器として991L型機(米国ウォーターズ社製)、Inertsil ODS-3カラム(日本国ジエールサイエンス社製)、溶解液としてメタノールと0.1%リン酸水

溶液からなる混合溶解液を用い、カラム温度 25℃、メタノール／0.1%リン酸水溶液比率を 20／80 からスタートし、100／0 までグラジエントする条件下で測定し、検出は波長 300 nm の UV 検出器を用いて行い、標準物質の吸光係数から定量した。標準物質としては、前記式 (10) の異種結合単位を加水分解した構造に相当するヒドロキシ化合物を用いた。異種結合単位含有量は、式 (9) の繰り返し単位のモル量に対する、式 (10) の異種結合単位のモル%とした。

(PC-2)

ホスゲン法で製造されたビスフェノール A 系ポリカーボネート

$M_w = 21,500$

フェノール性末端基比率 = 2%

異種結合単位含有量 = 検出されず。

2. 成分 (B) : 分岐構造を有する金属酸化物粒子

(酸化物粒子 - 1)

乾式法で得られ、ポリジメチルシロキサンで表面処理された分岐構造を有する酸化珪素粒子 (ヒュームドシリカ) (日本国 日本アエロジル (株) 製、商品名「アエロジル R Y 200」)

(酸化物粒子 - 2)

乾式法で得られた分岐構造を有する酸化珪素粒子 (ヒュームドシリカ) (表面処理されていないもの) (日本国 日本アエロジル (株) 製、商品名「アエロジル 200」)

(酸化物粒子 - 3)

乾式法で得られ、オクチルシランで表面処理された分岐構造を有する酸化チタン粒子 (日本国 日本アエロジル (株) 製、商品名「アエロジル T 805」)

3. 成分 (C) : 有機スルホン酸アルカリ金属塩

( $C_4F_9SO_3K$ )

パーフルオロブタンスルホン酸カリウム (日本国大日本インキ工業 (株) 製 商品名「メガファック F 114」)

4. 成分 (D) : フルオロポリマー

(P T F E / A S)

ポリテトラフルオロエチレン (P T F E) とアクリロニトリル・スチレン共重合体 (A S) の 50 / 50 (重量比) 粉体状混合物 (米国 G E スペシャリティケミカルズ社製 商品名「B l e n d e x 4 4 9」)

5. 添加材 (E) (強化材及び／又は充填材)

(G F)

日本国 日本電気硝子 (株) 製 チョップドストランド  
商品名「T - 5 7 1」

6. その他の成分

(I - 1 0 7 6)

オクタデシル - 3 - (3, 5 - ジー t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート (日本国チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製ヒンダードフェノール系酸化防止剤  
商品名「I R G A N O X 1 0 7 6」)

(P - 1 6 8)

トリス (2, 4 - ジー t - ブチルフェニル) ホスファイト  
(日本国チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製ホスファイト系熱安定剤 商品名「I R G A F O S 1 6 8」)

(離型剤)

日本国 日本油脂(株)製 ペンタエリスリトールテトラ  
ステアレート 商品名「ユニスターH476」

#### 実施例 1

芳香族ポリカーボネート樹脂組成物を表1に示す組成で製造した。具体的な製造方法は以下の通りである。

各成分の熔融混練は、熔融混練装置として二軸押出機(PCM-30、L/D=28、日本国池貝鉄工(株)製)を使用して、シリンダー設定温度270℃、スクリュウ回転数150rpm、混練樹脂の吐出速度15kg/hrの条件で行った。熔融混練中に、押出機ダイ部で熱電対により測定した熔融樹脂の温度は290℃であった。

二軸押出機への原料の投入は、全ての成分を予めタンブラーにより予備ブレンドを20分行い、重量フィーダーを用いて供給口より押出機に投入した。また、押出機には、その押し出し方向にみて上記供給口の下流にベント口を設け、該ベント口を介して $2 \times 10^4$  Paで減圧脱揮を行った。熔融混練された樹脂組成物はダイよりストランドとして押し出しを行い、ペレタイズを行うことにより、芳香族ポリカーボネート樹脂組成物を得た。

上記方法で得た樹脂組成物のペレットを120℃で5時間乾燥した後、以下に示す各測定法により評価を行なった。

(1) 無機化合物粒子 (B) の平均粒子径および粒径分布測定

樹脂組成物のペレットから切出した超薄切片を透過型電子顕微鏡 (TEM、日本国 日本電子 (株) 製) で観察し、写真撮影を行い、得られた顕微鏡写真から樹脂組成物中における 100 個の粒子に対して個々の粒子径を計測し、平均粒子径 (単位: nm) 及び粒子径 10 ~ 200 nm の範囲に存在する無機化合物粒子数の割合 (単位: %) を求めた。

各粒子の粒子径は、上記顕微鏡写真における粒子の面積  $S$  を求め、 $S$  を用いて、 $(4S/\pi)^{0.5}$  を各粒子の粒子径とした。

(2) 難燃性試験

燃焼試験用の短冊形状成形体 (厚さ 1.50 mm、1.20 mm、1.00 mm、0.80 mm) を射出成形機 (日本国 FANUC 社製 オートショット 50D) を用いて、シリンダー設定温度 290℃、金型設定温度 80℃ の条件で製造し、温度 23℃、湿度 50% の環境下に 2 日保持した後、UL-94 規格に準じて 20 mm 垂直燃焼試験を行い V-0、V-1 または V-2 に分類した。(難燃性の程度:  $V-0 > V-1 > V-2$ )

さらに一部の組成物に対しては、厚さ 2.00 mm の短冊形状成形体を用い、UL-94 規格に準じて 500 W 垂直燃焼試験を行い、5 V B の判定を行なった。



### (3) 熱変形温度 (HDT) 測定

射出成形機 (日本国 FANUC 社製 オートショット 50 D) を用いて、シリンダー設定温度 290℃、金型設定温度 80℃ の条件で測定用試験片を成形し、ISO-75-1 に準じて、荷重 18.2 MPa で測定した。(単位:℃)

### (4) 耐衝撃性測定

射出成形機 (日本国 FANUC 社製 オートショット 50 D) を用いて、シリンダー設定温度 290℃、金型設定温度 80℃ の条件で測定用試験片を成形し、ASTM D256 に準じて、1/8 インチ厚ノッチ付きで測定した。(単位: J/m)

### (5) 曲げ弾性率測定

射出成形機 (日本国 FANUC 社製 オートショット 50 D) を用いて、シリンダー設定温度 290℃、金型温度設定 80℃ の条件で測定用試験片を成形し、ISO-178 に準じて測定した。(単位: MPa)

### (6) 溶融安定性測定

シリンダー設定温度 290℃ の射出成形機 (日本国 FANUC 社製 オートショット 50 D) 中に溶融樹脂組成物を 40 分滞留させた後に、金型設定温度 80℃ の条件で 1/8 インチ厚短冊状成形体を成形し、ASTM D256 に準じて、1/8 インチ厚ノッチ付きで測定した。(単位: J/m)

測定は5本の試験片について実施し、脆性破壊本数をカウントした。（単位：本／5本中）

## 実施例 2

酸化物粒子－2を用いた以外は実施例1と同様にして芳香族ポリカーボネート樹脂組成物を製造した。得られた樹脂組成物を実施例1と同様の方法で評価した。結果を表1に示す。

## 実施例 3

酸化物粒子－3を用いた以外は実施例1と同様にして芳香族ポリカーボネート樹脂組成物を製造した。得られた樹脂組成物を実施例1と同様の方法で評価した。結果を表1に示す。

## 比較例 1 ～ 4

表1に示す組成で実施例1と同様に樹脂組成物を製造し、各種評価を行った。

比較例2で使用した硫酸バリウム（ $\text{BaSO}_4$ ）（ドイツ国ザクトレーベン社製 商品名「ザクトパース」）は、粒状の形態で分岐構造をもたない無機化合物粒子であり、本発明の成分（B）の要件を満たさない。

比較例3で使用した粒状シリカ（日本国 日本シリカ工業（株）製 商品名「Nipsil E-75」）は、粒状の形態で分岐構造をもたないシリカであり、本発明の成分（B）

の要件を満たさない。

比較例 4 で使用した粒状酸化チタンは、粒状の形態で分岐構造をもたないルチル型二酸化チタンであり、本発明の成分

(B) の要件を満たさない。

評価結果を表 1 に示す。

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
成分 (A)	100	100	100	100	100	100	100
成分 (B)	酸化物粒子-1[重量部]	0.3	0	0	0	0	0
	酸化物粒子-2[重量部]	0	0.3	0	0	0	0
	酸化物粒子-3[重量部]	0	0	0.3	0	0	0
	BaSO <sub>4</sub> [重量部]	0	0	0	0.3	0	0
成分 (B) 以外の 無機化合物粒子	粒状シリカ[重量部]	0	0	0	0	0.3	0
	粒状酸化チタン[重量部]	0	0	0	0	0	0.3
	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> SO <sub>3</sub> K[重量部]	0.01	0.01	0.01	0	0.01	0.01
成分 (C)	PTFE/AS[重量部]	0.2	0.2	0.2	0	0.2	0.2
その他 成分	I-1076[重量部]	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
	P-168[重量部]	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
成分 (B) の平均粒子径 [ nm ]	90	110	135	-	320	1,800	280
粒径 10-200nm 範囲の成分 (B) の割合 [ % ]	93	85	75	-	< 20	< 10	< 20
成分 (B) の分岐構造の有無	有り	有り	有り	-	なし	なし	なし
UL-94 難燃性	V-0	V-0	V-0	V-2	V-2	V-2	V-2
熱変形温度 [ °C ]	127	126	126	126	-	-	-
耐衝撃性 [ J/m ]	650	640	635	645	-	-	-
曲げ弾性率 [ MPa ]	2,410	2,400	2,430	2,390	-	-	-
	635	610	590	640	-	-	-
溶融安定性	アイゾット衝撃値 [ J/m ]	0	0	0	-	-	-
	脆性破壊本数 [ 本/5 本中 ]	0	0	0	-	-	-

注: (1) 表中、「-」は、未測定であることを示す。  
(2) 成分 (D) として用いた PTFE/AS の PTFE 含有量は 50 重量%である。

## 実施例 4 ～ 6

表 2 に示す組成で実施例 1 と同様に樹脂組成物を製造し、各種評価を行った。結果を表 2 に示す。

また、成分 (C) をイタリア国 M i t e n i 社製のパーフルオロブタンスルホン酸カリウム塩（商品名：「R M - 6 5」）に変更する以外は実施例 4 と同様の方法で得られた難燃性芳香族ポリカーボネート樹脂組成物に関して、難燃試験後の試験片表面における分岐構造を含む金属酸化物粒子の分散状態を以下の方法で観察した。

射出成形機（日本国 F A N U C 社製 オートショット 5 0 D）を用いて、シリンダー設定温度 2 9 0 ℃、金型設定温度 8 0 ℃の条件で射出成形により、樹脂組成物を厚さ 1 / 1 6 インチの難燃性試験用短冊試験片に成形し、該試験片に対して 2 0 m m 垂直燃焼試験を行い、難燃試験後の試験片表面における分岐構造を含む金属酸化物粒子（B）の分散状態観察を行なった。すなわち、規定のバーナー炎を用いて所定の方法で 1 0 秒間の接炎を同一の試験片に対して 2 回行い、2 回目の 1 0 秒間の接炎を実施した後に消炎した試験片表面における分岐構造を含む金属酸化物粒子（B）の分散状態観察を行なった。

観察は燃焼試験後試験片の接炎側最端部より 3 c m を超えない範囲にある炭化されていない試験片表面が平滑な領域を走査型プローブ顕微鏡（日本国 セイコーインスツルメンツ

(株)製 300HV)を用い、カンチレバーとしてDF20を使用し、DFMモード(上記走査型プローブ顕微鏡に設定された測定モードの1つ)で表面位相差像を観察した。

尚、上記の観察は2つの試験片に関して行なった。結果を図1及び図2に示す(図1の試験片は、20mm垂直燃焼試験における第2回目の10秒間の接炎後、3秒で自己消火し、(難燃性判定はV-0)、図2の試験片は、20mm垂直燃焼試験における第2回目の10秒間の接炎後、6秒で自己消火した(難燃性判定はV-0) )。

また、観察面全体に成分(B)が分散した $1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$ の所定の領域において、この領域における成分(B)の占有面積を測定した。占有面積の測定は、SPM表面観察写真の $1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$ の領域を拡大して紙面にプリントアウトを行い、成分(B)の占有部分を切り取り、重量を測定し、重量比より占有面積を求めた(単位:%)。

#### 比較例5～9

表2に示す組成で実施例1と同様に樹脂組成物を製造し、各種評価を行った。結果を表2に示す。

表 2

	実施 例 4	実施 例 5	実施 例 6	比較 例 5	比較 例 6	比較 例 7	比較 例 8	比較 例 9
成分 (A)	100	100	100	100	100	100	100	100
成分 (B)	0.3	0.3	0.3	0	0.3	0	0.3	0.9
成分 (C)	0.1	0.08	0.03	0.1	0	0.08	0.3	0.03
成分 (D)	0.2	0.6	0.6	0.2	0.2	0.6	0.6	0.6
その他	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
成分	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
平均粒子径 [nm]	85	92	115	-	88	-	93	135
粒径 10-200nm 範囲の分布割合 [%]	94	90	74	-	89	-	83	65
分岐構造の有無	有り	有り	有り	-	有り	-	有り	有り
UL-94 難燃性	V-0	V-0	V-0	V-2	V-2	V-0	V-0	V-0
1.50mm 厚	-	V-0	V-1	-	-	V-2	V-0	V-2
0.80mm 厚	-	5VB	-	-	-	-	5VB	-
2.00mm 厚	126	127	126	-	-	-	125	125
熱変形温度 [°C]	645	630	640	-	-	-	238	420
耐衝撃性 [J/m]	2,400	2,430	2,380	-	-	-	2,390	2,420
曲げ弾性率 [MPa]	620	625	630	-	-	-	115	245
溶融安定性	0	0	0	-	-	-	5	4
アイソット衝撃値 [J/m]								
脆性破壊本数 [本/5本中]								

注: (1) 表中、「-」は、未測定であることを示す。  
(2) 成分 (D) として用いた PTFE/AS の PTFE 含有量は 50 重量%である。

## 実施例 7 ～ 9

芳香族ポリカーボネート樹脂組成物を表 3 に示す組成で製造した。具体的な製造方法は以下の通りである。

各成分の熔融混練は、熔融混練装置として二軸押出機（ZSK-40MC、 $L/D = 48$ 、ドイツ国 Werner & Pfleiderer 社製）を使用して、シリンダー設定温度  $270^{\circ}\text{C}$ 、スクリー回転数  $100\text{rpm}$ 、混練樹脂の吐出速度  $75\text{kg/hr}$  となる条件で行った。熔融混練中に、押出機ダイ部で熱電対により測定した熔融樹脂の温度は  $285 \sim 295^{\circ}\text{C}$  であった。

二軸押出機への原材料の投入は、成分（E）を除く全ての成分を予めタンブラーにより予備ブレンドを 20 分行い、重量フィーダーを用いて押出機の供給口に投入した。成分（E）は押出機の中段に設けたもう一つの供給口よりサイドフィードを行った。成分（E）を供給した後、押出機の押し出し方向に見て上記サイドフィード用の供給口の下流にベント口を設け、該ベント口を介して  $3 \times 10^{-4}\text{Pa}$  で減圧脱揮を行った。熔融混練された樹脂組成物はダイよりストランドとして押し出しを行い、ペレタイズを行うことにより、芳香族ポリカーボネート樹脂組成物を製造した。得られた樹脂組成物のペレットを  $120^{\circ}\text{C}$  で 5 時間乾燥した後、各測定を実施した。結果を表 3 に示す。



比較例 10 及び 11

表 3 に示す組成で、実施例 5 と同様に樹脂組成物を製造し、  
各種評価を行なった。結果を表 3 に示す。

表 3

		実施例 7	実施例 8	実施例 9	比較例 10	比較例 11
成分 (A)	PC-1[重量部]	0	100	100	100	100
	PC-2[重量部]	100	0	0	0	0
成分 (B)	酸化物粒子 I[重量部]	0.3	0.3	0.3	0	0
成分 (C)	C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> SO <sub>3</sub> K[重量部]	0.06	0.15	0.1	0.15	0.1
成分 (D)	PTFE/AS[重量部]	0.5	0.6	0.4	0.6	0.4
成分 (E)	GF[重量部]	0	25	6	25	6
その他成分	I-1076[重量部]	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
	P-168[重量部]	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
	離型剤[重量部]	0.2	0.5	0.2	0.5	0.2
平均粒子径 [ nm ]		95	105	97	-	-
粒径 10-200nm 範囲の分布割合 [ % ]		78	78	73	-	-
分岐構造の有無		有り	有り	有り	-	-
UL-94 難燃性	1.20mm 厚	V-0	V-0	V-0	V-2	V-2
	1.00mm 厚	V-0	-	V-0	-	-
熱変形温度 [°C]		126	139	133	138	133
耐衝撃性 [J/m]		645	92	58	95	60
曲げ弾性率 [MPa]		2,400	6,150	3,100	6,050	3,150

注：(1)表中、「-」は、未測定であることを示す。  
(2)成分 (D) として用いた PTFE/AS の PTFE 含有量は 50 重量%である。

実施例と比較例の対比から明らかなように、本発明の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物は優れた熔融安定性を備えると同時に、薄肉の成形体においても高度な難燃性を有する。

### 産業上の利用可能性

本発明の難燃性芳香族ポリカーボネート樹脂組成物は、臭素系難燃剤やリン系難燃剤を用いることなく、優れた難燃性を発揮し、且つ芳香族ポリカーボネートが本来有する耐熱性や耐衝撃性を損なうことなく、優れた熔融安定性を発揮するため工業的に極めて有用である。

## 請 求 の 範 囲

1. 芳香族ポリカーボネート (A) 100重量部、

分岐構造を有する複数の金属酸化物粒子 (B) 0.01～0.5重量部、但し、該複数の金属酸化物粒子 (B) はそれぞれ独立して分岐構造を有する金属酸化物凝集粒子又は分岐構造を有する金属酸化物集塊粒子である、

有機スルホン酸アルカリ金属塩 (C) 0.0001～0.2重量部、及び

フルオロポリマー (D) 0.01～0.5重量部  
を含んでなる芳香族ポリカーボネート樹脂組成物であって、

該金属酸化物粒子 (B) が、該芳香族ポリカーボネート (A)、該金属酸化物粒子 (B) 及び該有機スルホン酸アルカリ金属塩 (C) の混合物中に分散してなり、

該金属酸化物粒子 (B) の少なくとも70%が、10～200nmの範囲内に粒子径を有する、

ことを特徴とする難燃性芳香族ポリカーボネート樹脂組成物。

2. 該分岐構造を有する金属酸化物粒子 (B) が、酸化珪素、酸化チタン、及び酸化アルミニウムから選ばれる少なくとも1種の金属酸化物の粒子であることを特徴とする請求項1に記載の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物。

3. 該分岐構造を有する金属酸化物粒子（B）が、乾式法で製造された酸化珪素粒子であることを特徴とする請求項2に記載の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物。

4. 該分岐構造を有する金属酸化物粒子（B）の表面が、珪素含有化合物で修飾されていることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物。

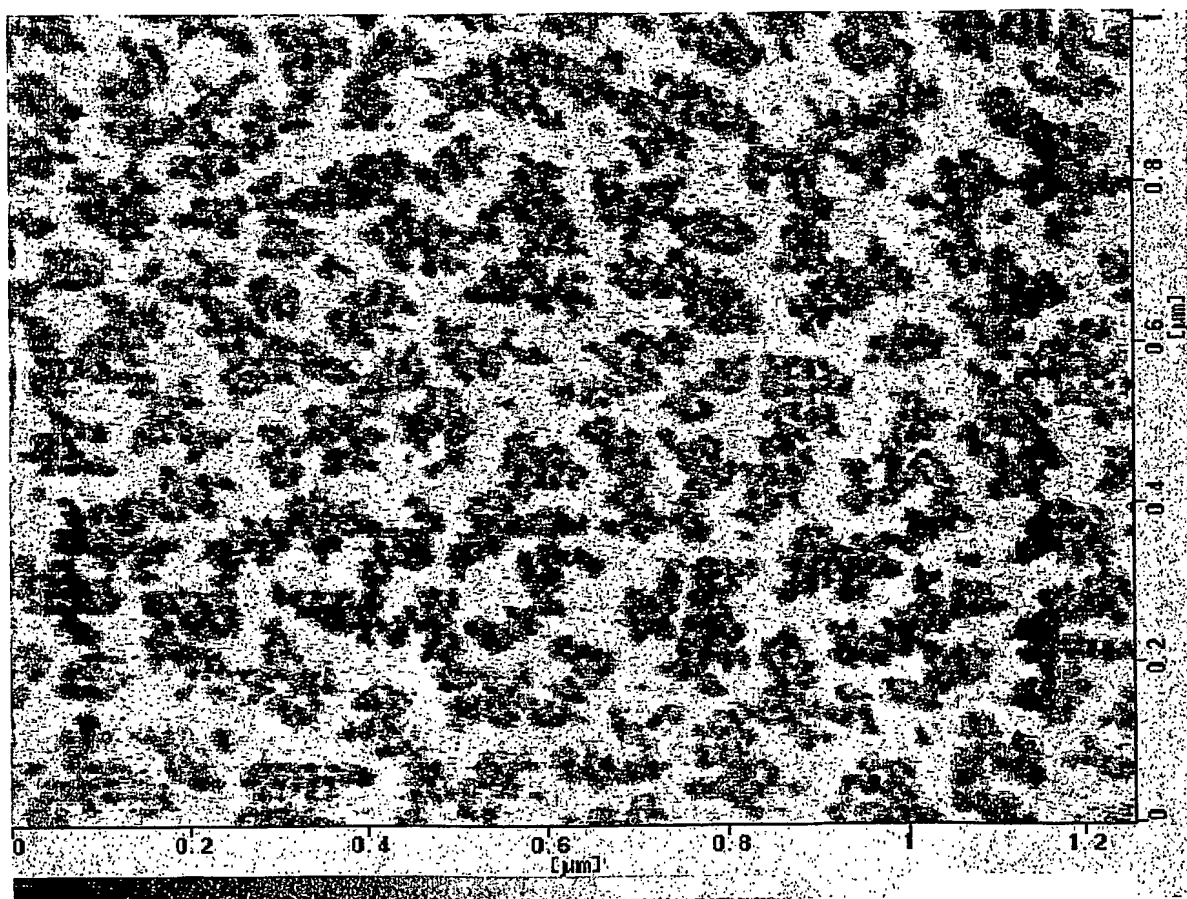
5. 該芳香族ポリカーボネート樹脂組成物が、更に、強化材及び充填材からなる群より選ばれる少なくとも1種の添加材（E）5～200重量部を含むことを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物。

6. 該添加材（E）が、ガラス繊維、炭素繊維、ガラスフレーク、ガラスビーズ、ガラスバルーン、石英ガラス及びシリカからなる群から選ばれる少なくとも1種の物質であることを特徴とする請求項5に記載の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物。

7. 該芳香族ポリカーボネート（A）がエステル交換法によって得られる芳香族ポリカーボネートであることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の芳香族ポリカーボネート樹脂組成物。

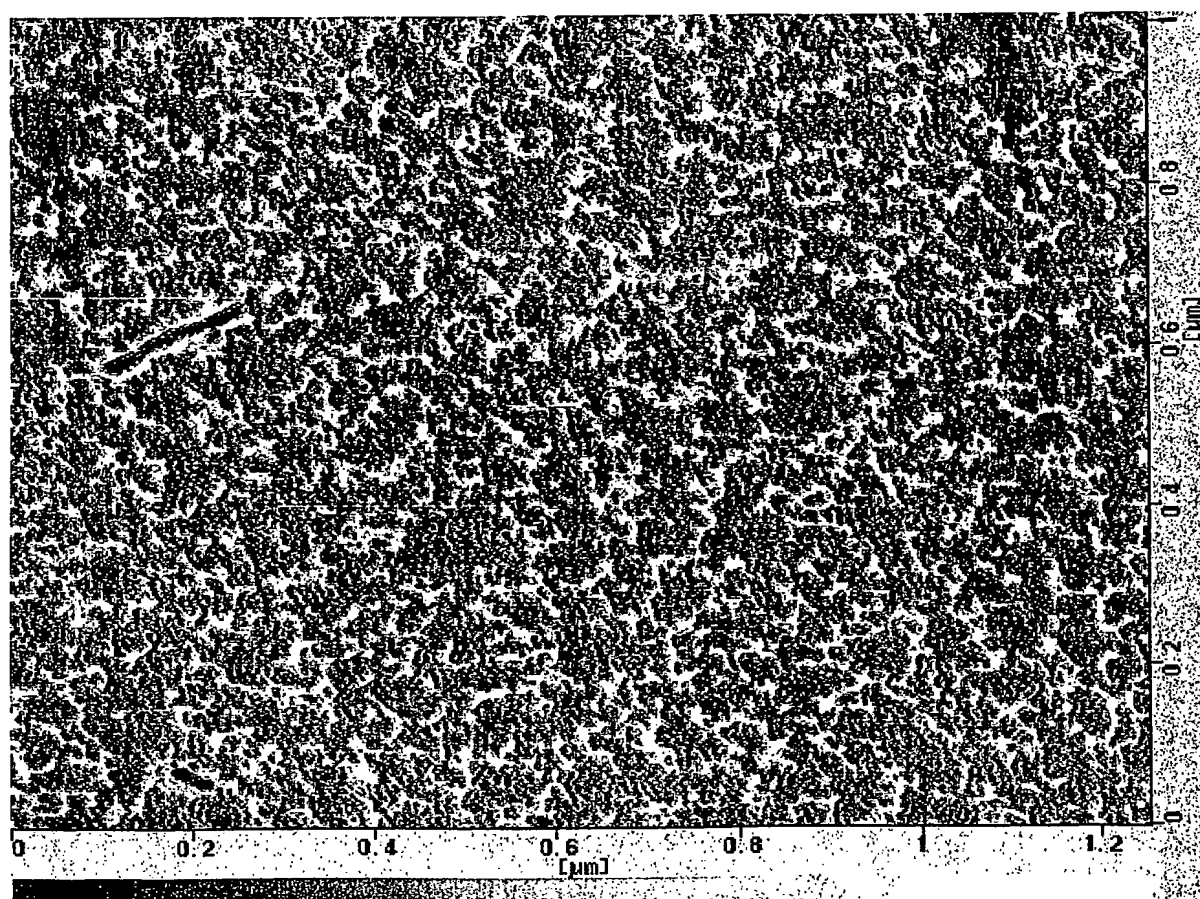
1/3

Fig. 1



2/3

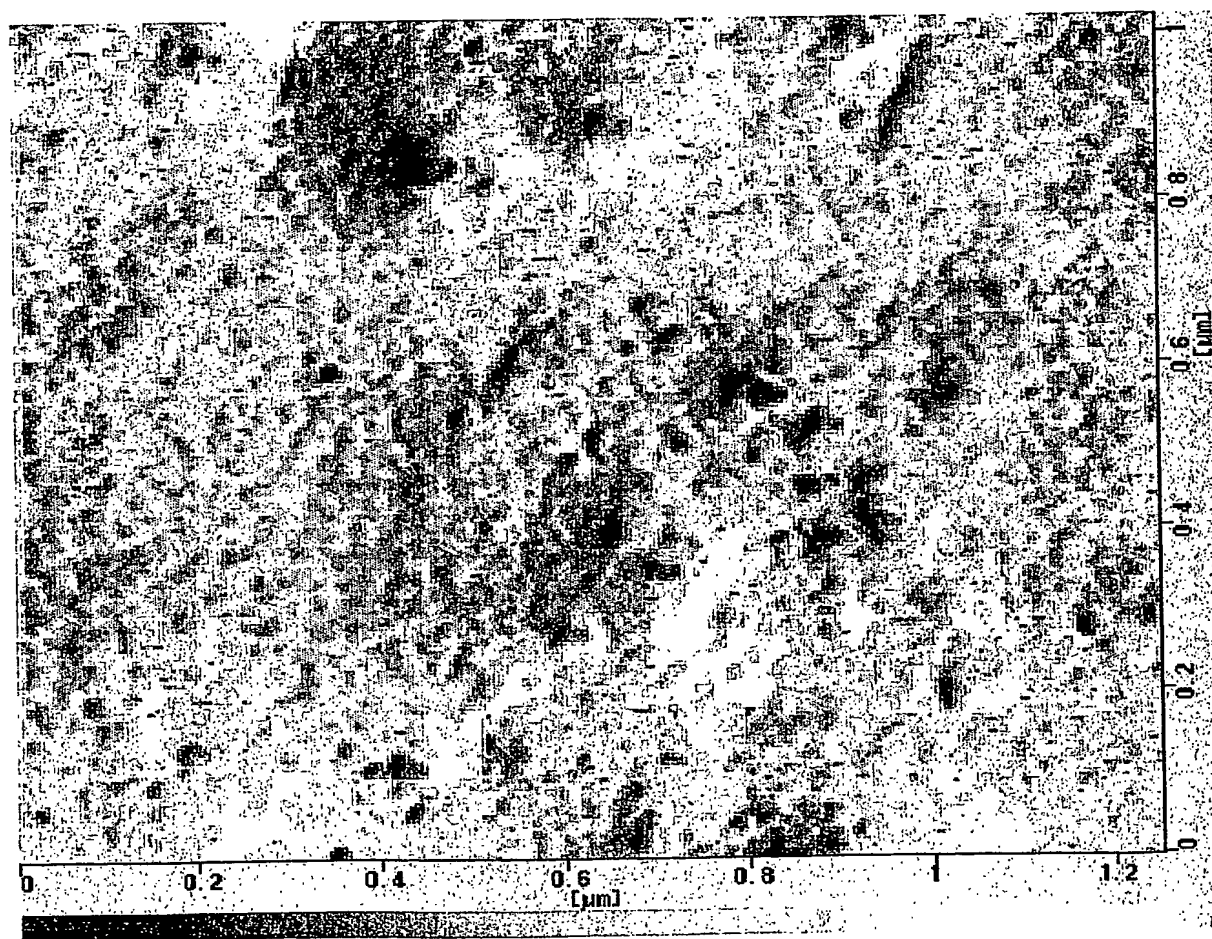
Fig. 2





3/3

Fig. 3



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PC 2/JP02/13404

10/507071

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> C08L69/00, C08K3/22, C08K3/36, C08K3/40, C08K5/42,  
C08K7/04, C08K7/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> C08L69/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 829521 A1 (NEC CORP.), 18 March, 1998 (18.03.98), Page 3, lines 13 to 14; page 10, lines 42 to 51 & JP 2001-254023 A Column 1, lines 2 to 11, 34 to 41; column 4, lines 2 to 11	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
10 February, 2003 (10.02.03)

Date of mailing of the international search report  
25 February, 2003 (25.02.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08L 69/00、C08K 3/22、C08K 3/36、C08K 3/40、  
C08K 5/42、C08K 7/04、C08K 7/28

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C08L 69/00

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-2003年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	EP 829521 A1 (NEC CORPORATION) 1998. 03. 18、第3頁第13-14行、第10頁第42- 51行 & JP 2001-254023 A、第1欄第2-11 行、第1欄第34-41行、第4欄第2-11行	1-7

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10. 02. 03

国際調査報告の発送日

25.02.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森川 聡



4 J

9268

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**